

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭52-142710

⑪Int. Cl.²
C 03 C 3/16
C 03 C 3/28
C 03 C 3/30

識別記号

⑩日本分類
21 A 29府内整理番号
7417-41

⑪公開 昭和52年(1977)11月28日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑩ホトルミネツセント・ガラス

伊勢原市高森645-691

⑪特願 昭52-57514

出願人 アールシーエー・コーポレーション

⑫出願 昭52(1977)5月17日

アメリカ合衆国ニューヨーク州

優先権主張 ⑩1976年5月21日⑩アメリカ国
⑪688671

10020ニューヨーク・ロツクフェラー・プラザ30

⑬発明者 高橋立夫

代理 人 弁理士 清水哲 外2名

明細書

1. 発明の名称

ホトルミネツセント・ガラス

2. 特許請求の範囲

⑩ 下記の組成式を有するガラスであつて、この組成中ににおける成分 x 及び y は上記ガラスが紫外光によって励起された場合にホトルミネツセンスを行うに有効な量だけ含まれている事を特徴とするホトルミネツセント・ガラス。

記

$$[a\{(1-x)MgO \cdot xQ \cdot P_2O_5\}][\{(1-y)Y_2O_3 \cdot yR_2O_3 \cdot 3P_2O_5\}]$$

但し y は 2 から 0 、 x は 0 から 0.8 、 y は 0 から 1 の範囲の数を示し；

かつ x はアルカリ金属。

x は、タリウム又は銀、あるいはその両者の塩化物、酸化物及び硝酸塩から成るグループから選ばれたタリウムあるいは銀の活性体。

R はユーロビクムとテルビクムから成るグループのうちの少くとも 1 員を示す。

3. 発明の詳細な説明

ターナー(Turner)氏及びその他による米国特許第3,506,587号及び第3,522,190号と、マーボー(Marboe)氏及びその他による米国特許第3,642,651号に、ホトルミネツセンス体としてのガラスに関する記載がある。更にくわしくいと、上記の米国特許第3,506,587号中には、アルミノ珪酸塩とアルミノ硼珪酸塩からなるホトルミネツセンス性の高いガラスについての記載があり、このガラスがアルカリ土類金属の酸化物を含むがしかしアルカリ金属の酸化物はほとんど含まないこと、及び入射紫外光を変換して有用な可視発光とするための螢光活性体をある有効量含んでいること、が記載されている。この螢光活性体は、酸化錫、酸化銅及び酸化サマリウムから成るグループのうちの少くとも2員から構成されている。

また上記の米国特許第3,522,190号では、一部が 8 個の状態にされたサマリウムを添加したホトルミネツセント・ガラス、特に酸化マグネシウム-酸化アルミニウム-酸化珪素(珪酸)ガラスの組成が示されている。

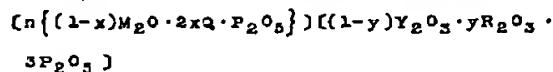
BEST AVAILABLE COPY

特開昭52-142710(2)

さらに上記の米国特許第3,642,651号中には、活性体として2酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物を含んだ、硝酸塩、磷酸塩あるいは硅酸塩から成るホトルミネッセント・ガラスが示されている。

紫外光に反応して螢光性を示す材料は、多くの実用的な応用面、たとえば水銀燈の出力を増加することとか、表示板、指示燈、装飾照明等への利用等の面でその重要性を増している。この結果、他のホトルミネッセント・ガラスが常に探がし求められている。この発明は、このような材料のうちものを提供するものである。

すなわち、下記の式で表わされる組成



(但し n は2から6、 x は0から0.2及び y は0から1の範囲の数、 M はアルカリ金属、 Q はタリウムあるいは銀活性体、 R はユーロビウムあるいはテルビウム活性体を示す。)

を持つホトルミネッセント・ガラスは、普通の熱

(3)

ある。次にこの混合物を、高温度のアルミナあるいはプラチナのるつぼの中に入れ、そして1時間に30°から50°の割合いでガラス形成温度よりも50°ないし100°以上の温度まで徐々に加熱する。このガラスを溶解するのに使われるような高温では、アンモニアおよび(又は)二酸化炭素は溶解物の中から揮発する。この溶解物を、2ないし3時間この温度のままに保持し、次に所望の形の黒鉛の鋳型中へ流し込み、そして、電気炉の中で適当な温度に保持しながら少くとも8時間アニールする。上述の組成を有する代表的なガラス、即ち酸化イットリウムの半量が酸化ユーロビウム活性体で置きかえられたもの、に対する適当なガラス形成温度及びアニール温度を、次の第1表に示す。

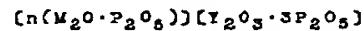
第1表

M_2O	ガラス形成温度 (°C)	アニール温度 (°C)
Li_2O	$> 1000^{\circ}$	$300^{\circ} \sim 350^{\circ}$
Na_2O	$700^{\circ} \sim 800^{\circ}$	$200^{\circ} \sim 250^{\circ}$
K_2O	$600^{\circ} \sim 700^{\circ}$	$150^{\circ} \sim 200^{\circ}$

(5)

外(UV)光源に依る照射に依つて可視光を発光する。この発明によるガラスによつて種々の色の発光が得られる。

この発明は、種々多様な用途に適する新規なホトルミネッセント・ガラスを提供するものである。このガラスは、たとえば水銀放電燈やブラックライト螢光燈のような普通の紫外(UV)光源に依つて励起される。化学式：



(但し n はアルカリ金属を示し、 0 は0から1までの数を示す。)

で表わされるガラスに適当な添加を施すことによつて、紫外光の照射を受けた時、種々の色の発光をする組成物を得ることができる。

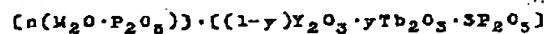
この発明のガラスは、無水ニ塩基性アルカリ金属磷酸塩あるいは炭酸塩、酸化イットリウム、無水ニ塩基性アンモニア磷酸塩と適当な活性体との適量をポールミルの中で混合する事によつて作ることができる。このアルカリ金属イオンは、好ましくはリチウム、ナトリウムあるいはカリウムで

(4)

同じアルカリ金属酸化物を含むガラスでは、酸化イットリウムの含有量が増加するにつれて、ガラス形成温度が上昇する。

この発明による、添加を施されたガラスは、紫外光によつて励起され活性化された時、互に異なつた多くの色の光を発生することができる。活性体を適当に選択する事によつて、この種々のガラスから得られる発光色を決定する事ができる。いくつかの活性体を混合して使用する事もできる。

緑色発光性のガラスの例を、次の第2表に示す。この第2表及び後述する第3、第4表において、各量は重量パーセントで示してある。このガラスは次の式で示される。



但し y は0から1の間の数であり、 n と y は前述したものと同じ意味を持つ。これらの、3価テルビウムイオンで活性化されたガラスは、この発明のガラスのうち最も強の発光を示す。波長254nmのUV発光源で照射した場合これらの発光強度は、よく知られた緑色螢光体

CdO · 2B₂O₅ : Mn

あるいは

ZnO · B₂O₅ : Mn

と視覚的に同等のものである。しかし

Zn₂SiO₄ : Mn

よりも弱い。

第 2 表

試料	1	2	3	4	5
Li ₂ O	10.2	—	—	—	—
Na ₂ O	—	18.4	19.1	—	—
K ₂ O	—	—	—	18.8	22.6
Y ₂ O ₃	6.4	—	5.8	9.5	6.8
Tb ₂ O ₃	10.5	18.2	9.4	15.3	11.0
P ₂ O ₅	72.9	63.4	65.7	59.4	59.6
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

種々のガラスの発光スペクトルの一例として、試料 3 のガラスのスペクトルを示すと、このスペクトルは次の各波長 (nm) でピーク値を有し、その相対強度はかつこの中に (絶対単位で) 示されている: 487 nm (85); 543 nm (100); 549 nm

(7)

試料 8 のガラスの発光スペクトルは、次の各波長でピークを有し、その相対的強度をかつこの中に絶対値で示す: 591 nm (32); 614 nm (100); 654 nm (4); 及び 701 nm (19)。これらは Eu²⁺ で活性化された赤色発光ガラスは、400 nm の近くで強い吸収スペクトルを示し、460 nm と 550 nm で 2 つの小さな吸収スペクトルを示す。この結果これらのガラスは僅かにピンク色がかつた色調を示す。

青色発光ガラスはタリウムあるいは銀化合物によって活性化される。AgCl、Ag₂O あるいは AgNO₃ は、ルミネッセンス特性に目に見える程の変化を及ぼさず、銀の材料源として、使用することができる。Te²⁺ で活性化したガラスと Ag⁺ によって活性化したガラスは、共に、長紫外領域にピークを有する幅の広い発光特性を示す。第 6 表に Te²⁺ と Ag⁺ によって活性化されたガラスの例を示す。Te²⁺ (試料 13) と Ag⁺ (試料 14) によってそれぞれ活性化された代表的なガラスは、350 と 375 nm にそれぞれピークを有している。

(8)

特開昭52-142710(3)
(80); 583 nm (7.5); 589 nm (6) 及び 521 nm (5)、テルビクムで活性化したガラスの発光スペクトルは、励起に使用した紫外光の波長を変えても変化しなかつた。

次の式で表わされる組成

$$[n(\text{Eu}_2\text{O}_3)] \cdot [(1-y)\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5]$$

但し y は 0 から 1

を持つテルビクムで活性化されたガラスは、励起されると赤色光を発光する。第 5 表にこのガラスの数例を示す。

第 5 表

試料	6	7	8	9	10
Li ₂ O	10.3	—	—	—	—
Na ₂ O	—	18.2	19.2	—	—
K ₂ O	—	—	—	15.9	22.7
Y ₂ O ₃	6.5	7.4	5.8	9.5	6.8
Eu ₂ O ₃	10.1	11.5	9.1	14.8	10.6
P ₂ O ₅	73.1	64.9	65.9	59.8	59.9
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(9)

第 6 表

試料	11	12	13	14	15	16
Li ₂ O	9.0	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	17.7	15.5	19.2	16.6	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	15.8
T ₂ O ₃	10.3	7.2	10.6	—	—	20.1
AgCl	—	—	—	1.8	8.6	—
Y ₂ O ₃	12.1	11.2	11.1	11.8	11.2	11.9
P ₂ O ₅	68.6	63.9	62.8	67.2	63.6	52.2
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

タリウムで活性化されたガラスは 250 nm の紫外励起されるが、350 nm の紫外光で光では励起されない。この銀によって活性化されたガラスを焼型する場合は、もしこのガラスをアニール温度まで徐冷するとコロイド状銀粒子の沈殿を生ずるおそれがあるので、急冷することがのぞましい。

黄色からオレンジ色のルミネッセンスを示すガラスは、同じガラス中にユーロピクムとテルビクムの両者を混合する事に依つて製造される。このガラスは次のような組成式を有する。

$(\alpha M_2^{2+} \cdot P_2^{4-})^x (1-y_1) Z_2^{2-} \cdot Y_1 Tb^{3+} \cdot SP_2^{4-})^y (1-y_2)$
 $\cdot Y_2^{2-} \cdot Y_2 Eu^{2+} \cdot SP_2^{4-})$

たとえば y_1 が 0.5 であり y_2 が 0.2 ($y_1 : y_2 :: 5 : 2$) のガラスは黄色の発光を行い、 y_1 が 0.25 で y_2 が 0.25 ($y_1 : y_2 :: 1 : 1$) のガラスはオレンジ色の発光を行う。黄色の発光を行わせるためには、 y_2 に対する y_1 の比を 1.3 以上でかつ 1.5 以下 ($1.5 \geq y_1 / y_2 \geq 1.3$) にする必要があり、一方オレンジ色の発光を行なわせるためには、この比 y_1 / y_2 を 0.8 以上でかつ 1.0 以下 ($1.0 \geq y_1 / y_2 \geq 0.8$) にする必要がある。これ等の色の中間の色は、 y_1 と y_2 の比をかえる事、即ち Eu^{2+} に対する Tb^{3+} のモル比をかえる事によつて簡単に得られる。

“x” と “y” に対して示された範囲の中で活性体の割合をかえると、活性体の量の増加について発光強度が増加するという効果がある。銀活性体の量が 0.05 を超えると、均質なガラスの製造は難かしくなる。一方、銀活性体の量が 0.01 よりも少なくなると、発光強度は弱くなりすぎる。

(11)

手続補正書（自発）
昭和 52 年 8 月 19 日
特許庁長官 加谷晋二 殿 道

1. 小件の表示

特願昭 52-57514 号

2. 発明の名称

ホトルミネッセント・ガラス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10020

ニューヨーク ロックフェラー ブラザ 30

名称 (757) アールシーエー コーポレーション

4. 代理人

住所 所 郵便番号 651

神戸市兵庫区塩井通 7 丁目 4 番地

神戸新聞会館内 電話 (078) 251-2211

氏名 (5376) 清水哲也 (ほか 2 名)

52.8.22
出願第2件
多

5. 補正命令書付
昭和 52 年 8 月 19 日 (発送日 昭和 52 年 8 月 19 日)

(1)

タリウムを活性体として使う場合、この量が 0.20 を超えると矢張り、均質なガラスの製造が困難となる。このガラスは約 1.5 の屈折率を持つている。当業者にとってここに示した実施例に変更を加えることは容易である。たとえば、イントリウム酸化物の少なくとも一部をガドリウム酸化物あるいは他の希土類の酸化物にかえる事ができる。

・特許出願人 アールシーエー コーポレーション
代理人 清水哲也 (ほか 2 名)

(12)

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通り訂正する。
(2) 明細書第 3 頁 17~19 行の「Q はタリウム活性体を示す。」を次の通り訂正する。

「Q は、塩化タリウム、酸化タリウムおよび硝酸タリウムから成るグループから、または塩化銀、酸化銀および硝酸銀から成るグループから選ばれた活性体、あるいは上記一方のグループに属するものと他方のグループに属するものとの任意の組合せから成る混合物、又はユーロピウムとチルビウムから成るグループのうちの少くとも 1 個を示す。」

(3) 同上第 9 頁 19 行の「350 と」を「350 nm と」と訂正する。

(4) 同上第 12 頁 3 行の「この」を「これらの」と訂正する。

(5) 同上第 12 頁 6 行の「ガドリウム」を「ガドリ

(2)

BEST AVAILABLE COPY

特開昭52-142710(5)

ニウム」と訂正する。

添付書類

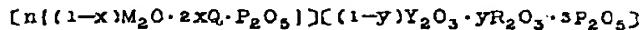
特許請求の範囲

以上

特許請求の範囲

(1) 下記の組成式を有するガラスであつて、この組成中における成分Q及びRは上記ガラスが紫外光によつて励起された場合にホトルミネッセンスを行うに有効な量だけ含まれているホトルミネッセント・ガラス。

記



但しXは2から6、Yは0から0.2、yは0から1の範囲の数を示し；

かつMはアルカリ金属。

Qは、塩化タリウム、酸化タリウムおよび硝酸タリウムから成るグループから、または塩化銀、酸化銀および硝酸銀から成るグループから選ばれた活性体、あるいは上記一方のグループに属するものと他方のグループに属するものとの任意の組合せから成る混合物。

Rはユーロピウムとテルビウムから成るグループのうちの少くとも1員を示す。

(3)